

**¿ES GENERALIZABLE LA EXISTENCIA DE UNA  
TRANSICION DE PRIMER ORDEN  
FERROMAGNETICA-PARAMAGNETICA EN LOS  
MATERIALES CON MAGNETORRESISTENCIA  
COLOSAL  $R_{2/3}B_{1/3}MnO_3$   
(R= LANTANIDO; B= ALCALINOTERREO)?**

J. MIRA y J. RIVAS

*Área de Electromagnetismo*

*Departamento de Física Aplicada, Facultad de Física  
Universidade de Santiago, E-15706 Santiago de Compostela*

F. RIVADULLA y M. A. LOPEZ QUINTELA

*Área de Química-Física*

*Departamento de Química-Física, Facultade de Química  
Universidade de Santiago, E-15706 Santiago de Compostela*

**RESUMEN**

En este trabajo se examina la naturaleza de la transición de fase ferromagnética de materiales de manganeso con estructura de perovskita, de gran interés tecnológico por sus enormes variaciones de resistividad eléctrica ante la presencia de un campo magnético aplicado (magnetorresistencia colosal). Se encuentra que, en contra de la opinión generalizada, no todos estos materiales presentan un comportamiento cualitativamente similar. En concreto, el carácter de primer orden de la transición ferromagnética no es un factor común. Las implicaciones físicas de este resultado son discutidas.

**Palabras clave:** magnetismo, transiciones de fase, magnetorresistencia colosal, perovskitas, manganitas.

## ABSTRACT

In this work, the nature of the ferromagnetic phase transition of manganese-based materials with perovskite structure, is examined. These are materials of great technological interest due to the enormous variations of their electrical resistivity under the presence of an applied magnetic field (colossal magnetoresistance). It is found that, contrary to the assumed belief, not all these materials present a qualitatively similar behaviour. Concretely, the first order character of the ferromagnetic transition is not a common factor. The physical implications of this result are discussed.

**Keywords:** magnetism, phase transitions, colossal magnetoresistance, perovskites, manganites.

## INTRODUCCION

Las perovskitas son los minerales más abundantes en la corteza terrestre y tienen una notable presencia en el manto (MacCammon, 1997). Sus utilidades van desde la geología, donde sirven de ayuda para estudiar la historia de nuestro planeta, hasta su inmenso y fascinante potencial industrial y tecnológico. En concreto, los sistemas  $\text{RMO}_3$  ( $\text{R}$ = lantánido,  $\text{M}$ = metal de transición) han constituido un paradigma para la Física en el estudio de las correlaciones entre propiedades eléctricas y magnéticas de sólidos durante la segunda mitad de este siglo. Debido a la sencillez de su estructura, llamada de perovskita (octaedros  $\text{MO}_6$  unidos por sus extremos y con iones  $\text{R}$  en sus intersticios, tal como se muestra en la Figura 1), y la gran variedad de fenómenos de origen físico presentes en ellos al dopar con un ión divalente  $\text{B}$  en la forma  $\text{R}_{1-x}\text{B}_x\text{MO}_3$ , son sistemas que permiten analizar y comprender muchos fenómenos de los sólidos. En la Figura 2 se muestra un ejemplo de esta rica fenomenología para  $\text{R} = \text{La}$  y  $\text{B} = \text{Sr}$ . Desde un punto de vista magnético presentan todo tipo de ordenamientos y desde el eléctrico sorprenden por su variedad: piroelectricidad, piezoelectricidad, efectos electroópticos, ferroelectricidad, transiciones metal-aislante, etc. (Goodenough, 1955; Goodenough, 1970).

No obstante, y pese al enorme esfuerzo investigador sobre este tipo de materiales, éstos siguen deparando sorpresas: en 1986 se detectó una transición superconductora a una temperatura anómalamente alta para

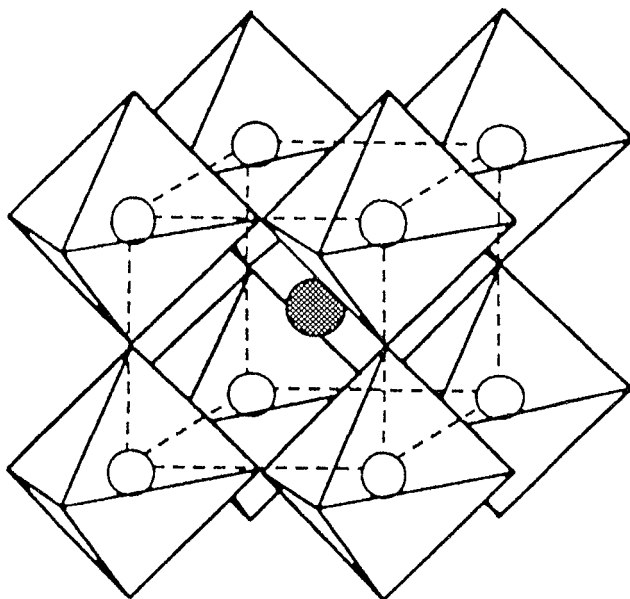


Figura 1. Estructura cristalográfica de una perovskita cúbica,  $\text{RMO}_3$ , con origen en el catión M (esferas blancas). Cada ión  $\text{M}^{3+}$  está rodeado de 6 oxígenos que se disponen en forma octaédrica.

aquel entonces en un material con estructura derivada de la perovskita,  $\text{La}_{2x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  (Bednorz y Müller, 1986); y en 1993 se encontró en la perovskita de manganeso  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$  una enorme variación de la resistividad eléctrica ante la presencia de un campo magnético (von Helmolt et al., 1993). El fenómeno fue encontrado poco después en compuestos similares, tras variaciones de R, B y M (aunque mayormente para el caso  $\text{M}=\text{Mn}$ ), y bautizado con el nombre de “magnetorresistencia colosal”, MRC (Jin et al., 1994), de evidentes y poderosas aplicaciones a nivel tecnológico. Ambos fenómenos supusieron una revolución en la física actual, cuyos efectos perduran aún hoy en día, tanto desde el punto de vista conceptual como del de catalizador de actividad de multitud de grupos de investigación en todo el mundo.

La MRC se presenta en la proximidad de la temperatura de transición de fase ferromagnético-paramagnético (llamada temperatura de Curie,  $T_c$ ). La existencia de la fase ferromagnética fue encontrada ya por Jonker y van Santen (1950) y explicada por Zener (1951), Anderson y Hasegawa

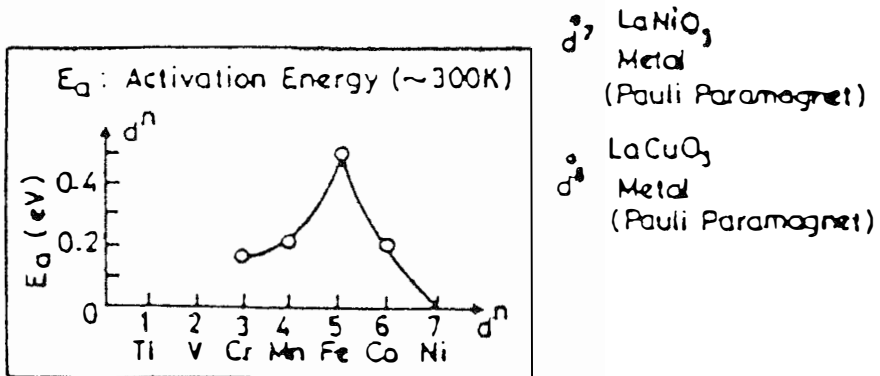
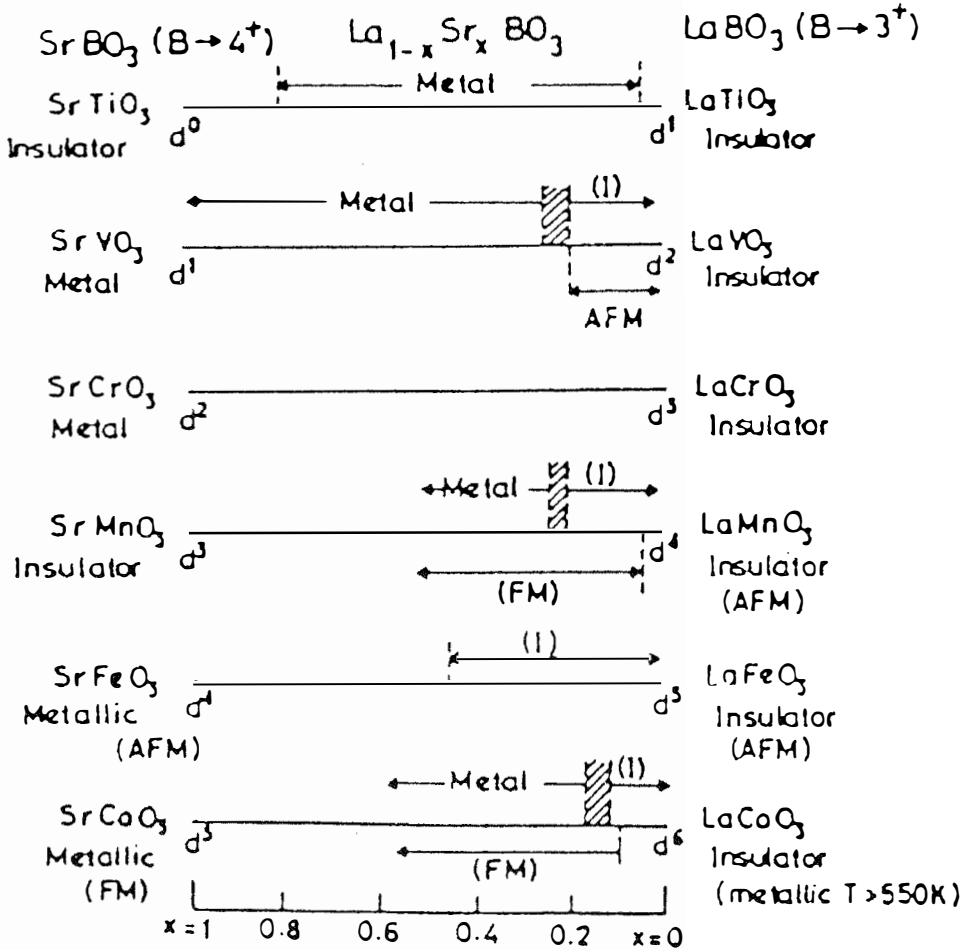


Figura 2. Diagrama de fases esquemático de la serie  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$  (Raychaudhuri, 1995).

(1955) y de Gennes (1960) antes del final de la década de los 60, al describir el llamado proceso de “doble intercambio”.

## MODELO DE DOBLE INTERCAMBIO

Como se ha mencionado, la MRC se encuentra principalmente en perovskitas con  $M=Mn$  (o manganitas), y en estos materiales nos centraremos, aunque los resultados son extrapolables a compuestos similares. Los orbitales eléctricamente activos en los compuestos  $R_{1-x}B_xMnO_3$  son los  $d$  del manganeso, y el número aproximado de electrones  $d$  por cada Mn es  $(4-x)$ . Cada ión Mn siente un campo cristalino de simetría aproximadamente cúbica que desdobra sus niveles  $d$  en un triplete  $t_{2g}$  y un doblete  $e_g$ . Los niveles  $t_{2g}$  normalmente yacen substancialmente debajo de los  $e_g$  (Goodenough, 1955; Solovyev, Hamada y Terakura, 1996). Las interacciones de Coulomb locales son aparentemente lo suficientemente fuertes para que ningún orbital  $d$  sea ocupado por más de un electrón. Más aún, todos los momentos de espín en los orbitales  $d$  del Mn están alineados por un fuerte acoplamiento ferromagnético debido a las reglas de Hund (de hecho se ha acuñado ya la expresión “acoplamiento Hund”). La imagen física resultante es que tres de los  $(4-x)$  electrones  $d$  llenan los niveles  $t_{2g}$ , formando un momento de espín central,  $S_c$ , eléctricamente inerte, de magnitud  $S_c=3/2$ . Los electrones  $(1-x)$  sobrantes, que van a una combinación lineal de los niveles  $e_g$ , pueden saltar de un ión de manganeso a otro, y están acoplados a  $S_c$  por un fuerte acoplamiento Hund,  $J_H$ . La clave es que para ir de un Mn en el sitio “i” a otro en el sitio “j”, un electrón  $e_g$  debe mantener su momento magnético de espín paralelo a  $S_c^i$  y después a  $S_c^j$ . El ordenamiento ferromagnético completo de los  $S_c$  es el mínimo energético del proceso, o dicho de otro modo, el ferromagnetismo aparece como la solución del hamiltoniano de espín correspondiente. Si no hay ordenamiento magnético (o los  $S_c$  no están completamente polarizados) la aleatoriedad en los momentos de espín implica una aleatoriedad en la amplitud de probabilidad del salto electrónico que lleva a una dispersión (o “scattering”) y por tanto, a un aumento de resistividad eléctrica. Es fácil ver pues, que el proceso de ordenamiento magnético conlleva la “deslocalización” o “itinerancia” de ciertos portadores de carga. Ésta es la razón de la presencia de un comportamiento metálico coincidente con la fase ferromagnética. El desorden causado

por el aumento de temperatura y la rotura del orden ferromagnético en la temperatura de Curie,  $T_c$ , frustran la itinerancia electrónica. Así se llega de forma natural al hecho de que en  $T_c$  será esperable también una transición metal-aislante, como ocurre mayormente. Para  $T \rightarrow T_c^+$  la aplicación de un campo magnético tiende a alinear el momento magnético de los iones del metal de transición, lo que favorece de nuevo el salto de portadores de Mn a Mn, es decir, estamos ante la recuperación del carácter metálico en presencia del campo magnético. Ésta es la explicación “clásica” dada inicialmente (Furukawa, 1994) para la MRC, que por su obviedad parece plausible. No obstante Millis, Littlewood y Shraiman (1995) han establecido recientemente que el doble intercambio no puede explicar por sí solo la MRC, basándose en que la magnitud del scattering producido por el desorden térmico y el efecto alineador del campo en absoluto sirven para justificar la enorme MRC observada experimentalmente. Propusieron que la física adicional a introducir es un acoplamiento electrón-fonón que es lo suficientemente fuerte como para atrapar los electrones de conducción a altas temperaturas. Arguyeron que tal acoplamiento fuerte era debido, en parte por lo menos, al hecho de que en su configuración  $d^4$  el Mn es un ión Jahn-Teller, que, al atrapar portadores sería el responsable de la fase aislante. Experimentalmente la importancia del efecto del acoplamiento electrón-fonón ha sido ya observada en el comportamiento de estos materiales, bien comprobando el efecto isotópico del oxígeno en la temperatura de ordenamiento ferromagnético,  $T_c$  (Guo-meng Zhao et al., 1996), en espectros de EPR (Shengelaya et al., 1996), en la temperatura de transición metal-aislante (Babushkina et al., 1998), e incluso en el propio mecanismo de doble intercambio (Zhou y Goodenough, 1998). En principio los primeros cálculos teóricos parecen confirmar esta vía tanto desde un modelo dinámico de campo medio (Millis, Shraiman y Mueller, 1996; Millis Mueller y Shraiman, 1996a; ídem, 1996b), como con un modelo variacional (Roder, Zang y Bishop, 1996; Zang, Bishop y Roder, 1996).

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Como se ha visto hasta ahora, en la transición ferromagnética-paramagnética de los sistemas  $R_{1-x}B_xMnO_3$  pivotan las mayores fuentes de interés, tanto desde un punto de vista teórico como práctico. De acuerdo con la clasificación de Ehrenfest (Ehrenfest, 1933) una transi-

ción clásica ferromagnético-paramagnético es de segundo orden. En el punto de Curie,  $T_c$ , donde la magnetización espontánea desaparece (orden de largo alcance), la simetría magnética del material ferromagnético cambia abruptamente. Sin embargo, su estado (definido por un parámetro de orden) varía de manera continua, o dicho de modo académico, el potencial termodinámico y sus primeras derivadas (entropía, volumen, etc) se mantienen como funciones continuas en  $T_c$ . Las segundas derivadas sí serán discontinuas (por definición se dice que se trata de una transición de segundo orden). En cambio, y paradójicamente, en el sistema con mayor MRC,  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ , esa transición es de primer orden (Hwang et al., 1995; Lynn et al., 1996). Para construirse una imagen mental del proceso puede considerarse como un cambio sustancial en el sistema de estudio, con una variación abrupta y discontinua de su parámetro de orden (magnetización espontánea en este caso); en contraposición a una transición de segundo orden, donde el parámetro de orden del sistema cambia gradual y continuamente en  $T_c$ . En el  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  va acompañada de una transición metal-aislante (Schiffer et al., 1995) y de una anómala y brusca expansión térmica de red (Ibarra et al., 1995), aparte de la MRC ya comentada. Una característica que hace reconocible su carácter de primer orden son las histéresis térmicas (no reversibilidad en temperatura) en el comportamiento de la resistividad (Hwang et al., 1995; Radaelli et al., 1995) y del punto de inicio de magnetización espontánea (Lynn et al., 1996). Hwang et al. (1996) han propuesto la generalización de dicha fenomenología para todo  $\text{La}_{2/3}\text{B}_{1/3}\text{MnO}_3$  arguyendo que un cambio abrupto del elemento de matriz que describe la amplitud de probabilidad de salto de un electrón de un sitio “i” a otro “j” causaría también un cambio abrupto de la constante de acoplamiento de doble intercambio, dando lugar por tanto a una transición de primer orden. Archibald, Zhou y Goodenough (1996) amplían y completan esa generalización a todas las perovskitas  $\text{R}_{2/3}\text{B}_{1/3}\text{MnO}_3$ , en la base de una transición de comportamiento itinerante a polarónico, que se reflejaría en un cambio discontinuo compensatorio en la energía potencial media. Esto explicaría la variación de primer orden en volumen (a través de una modificación abrupta de la longitud de enlace Mn-O).

En base a experiencias previas de nuestro grupo en materiales relacionados (Mira et al., 1998), que nos hacen dudar de las generaliza-

ciones arriba expuestas, nuestro propósito en este trabajo es ahondar en esta cuestión, analizando la transición de fase de materiales  $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1/3}\text{MnO}_3$ , con una variación de  $x$  entre 0 y 1.

## TECNICAS EXPERIMENTALES

Se sintetizaron muestras con  $x = 0, 0.05, 0.15, 0.25$  y 1 por reacción en estado sólido de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  y  $\text{MnO}$  (por lo menos 99.995 % en pureza), que fueron calentados en aire en dos pasos (1100 C / 70 horas y 1200 C / 27 horas) y comprimidas en discos. La temperatura fue elevada lentamente a 5 C/min, y enfriada hasta temperatura ambiente muy lentamente, 2 C/min. Se hicieron molidos intermedios. El producto resultante fue finalmente tratado a 1300 C durante 100 horas, con un molido intermedio a 30 horas. El contenido nominal de oxígeno está cerca del valor estequiométrico, según determinaciones de análisis iodométrico. Se realizaron patrones de difracción de rayos X a temperatura ambiente con un difractómetro Philips PW1710, con una radiación  $\text{CuK}\alpha$ . Los parámetros de red, obtenidos por análisis Rietveld están de acuerdo con los encontrados en la literatura. Se tomaron espectros de resonancia electrónica de espín (ESR) a 9.5 GHz (banda X) entre 110 y 700 K con espectrómetros Bruker ESP-300 y Bruker EMX. El pequeño ancho de línea observado en nuestras muestras, similar al de monocristales, es una marca de la excelente calidad y homogeneidad de las muestras (Causa et al., 1998).

Las medidas de magnetización fueron hechas con un magnetómetro de muestra vibrante y con un Superconducting Quantum Interferometer Device (SQUID). El magnetómetro de muestra vibrante es un VSM 1660 de Digital Measurement Systems, que opera entre  $\pm 14$  kOe, de lectura digital y conectado a un sistema de control Hewlett-Packard. La calibración se hizo con una muestra estándar de níquel de magnetización conocida a 10000 Oe. El control de temperatura se consigue a través de un sistema abierto de flujo de nitrógeno, entre 77 y 673 K. La precisión de temperatura va desde un grado entre 77 y 120 K (exceptuando el punto fijo de nitrógeno líquido) a 0.2 grados a temperatura ambiente. El nivel de ruido de la señal medida es del orden de  $10^{-5}$  emu. El magnetómetro SQUID es un modelo de Quantum Design, operativo entre  $\pm 55$  kOe e 2 y 400 K, con una precisión en temperatura del orden de 0.1 K.



## RESULTADOS

Primeramente, con objeto de determinar la  $T_c$  de los materiales estudiados, se realizaron medidas de magnetización a bajo campo frente a temperatura. El resultado se muestra en las Figuras 3 y 4. Se comprueba que el aumento de la presencia de estroncio provoca una subida de  $T_c$ , lo cual es normal habida cuenta de que el mayor tamaño iónico del Sr. reduce la distorsión existente<sup>1</sup> en el  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ , favoreciendo el solapamiento de los orbitales 2p del oxígeno y 3d del manganeso y

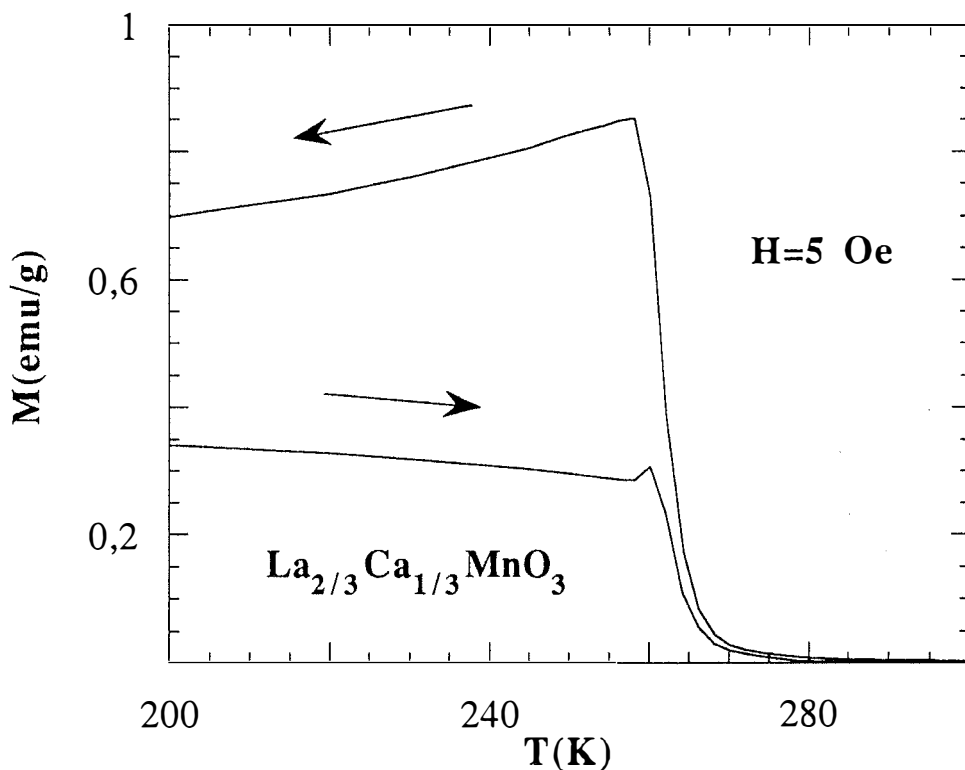


Figura 3. Curva de magnetización frente a temperatura a un campo  $H=5 \text{ Oe}$ . Las flechas indican el sentido de la medida. Inicialmente la muestra fue enfriada a campo nulo, y, a la temperatura más baja, se le aplicó el campo de medida.

<sup>1</sup> El radio iónico del Mn no es lo suficientemente grande como para “llenar” perfectamente el espacio dejado por el octaedro de oxígeno, con lo cual los átomos de oxígeno se desplazan ligeramente dando lugar a una desviación del ángulo de 180 grados del enlace de perovskita ideal M-O-M. Esa desviación se cuantifica a través del llamado factor de tolerancia de Goldsmith (Goldsmith, 1927).

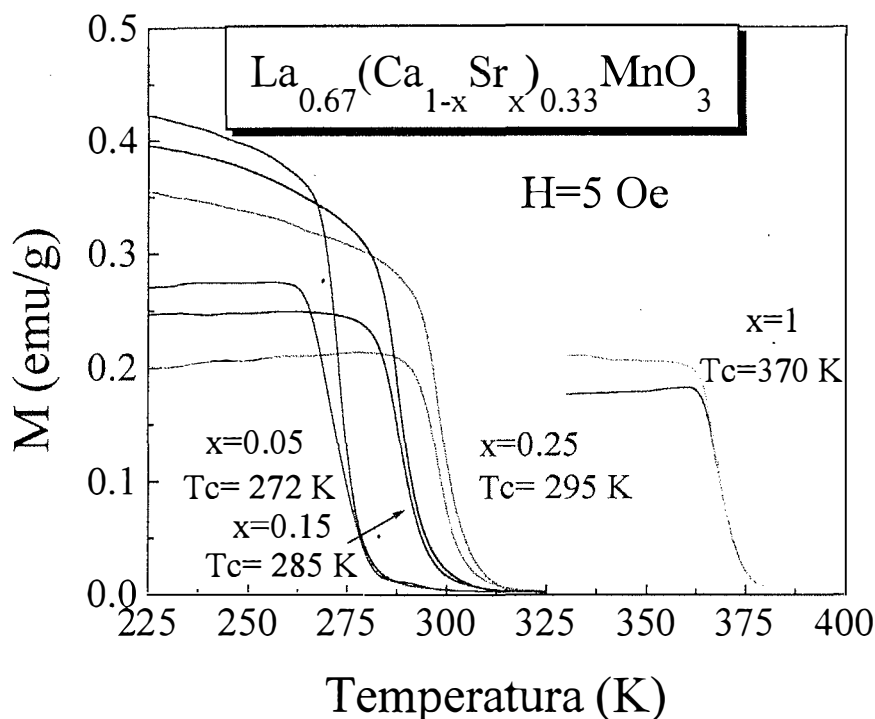


Figura 4. Curvas de magnetización frente a temperatura a un campo  $H=5 \text{ Oe}$ . Las flechas indican el sentido de la medida. Inicialmente la muestra fue enfriada a campo nulo, y, a la temperatura más baja, se le aplicó el campo de medida.

aumentando por consiguiente la interacción de doble intercambio (Fontcuberta et al., 1996). Disminuye además la susceptibilidad de bajo campo y las diferencias entre los ciclos  $M/T$  realizados al enfriar en ausencia y en presencia del campo magnético.

Los datos de  $T_c$  extraídos están de acuerdo con los comunicados en la literatura (Urushibara et al., 1995, Schiffer et al., 1995). En torno a esas temperaturas críticas se han medido isotermas de magnetización frente a campo magnético. Antes de cada medida las muestras fueron calentadas hasta superar la temperatura de transición para asegurar una desmagnetización total y un enfriamiento en condiciones óptimas de magnetización nula.

En la Figura 5 se muestran los resultados para  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ . Es destacable el hecho de que a campos intermedios aparece como una

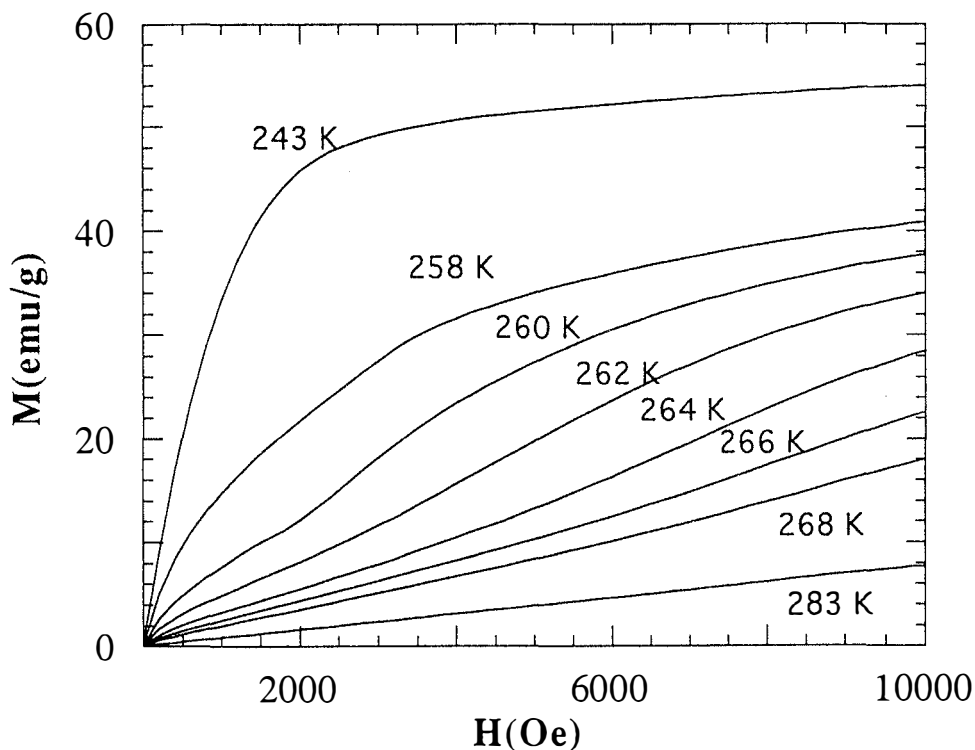


Figura 5. Isotermas de magnetización fronte a campo magnético del compuesto  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ . Nótese las anomalías de pendiente a campos intermedios.

“mella” en las curvas de magnetización. Este comportamiento fue observado por Bean y Rodbell (1962) en  $\text{MnAs}$ , un material tipo que usaron en la elaboración de la teoría de transiciones magnéticas de primer orden. Banerjee (1964) se percató de las similitudes esenciales entre los criterios dados por Bean y Rodbell y los clásicos de Landau y Lifshitz (Landau, 1937; Lifshitz, 1941; véase también Ginzburg, 1947 y Vonsovskii, 1947; ídem, 1974) y los condensó en uno simple que permite la distinción de una transición magnética de primer orden de una de segundo orden, mediante meras medidas de magnetismo. Consiste en la observación del signo de la derivada  $d(H/M)/d(M^2)$ , o lo que es lo mismo, de la pendiente de isotermas  $H/M$  frente a  $M^2$  ( $M$ = magnetización observada experimentalmente;  $H$ = campo magnético aplicado). Una pendiente negativa o positiva indica una transición de primer o segundo orden respectivamente. Banerjee comprobó la fiabilidad de su método

precisamente sobre los mismos datos del pionero trabajo de Bean y Rodbell.

Cuando este método es aplicado al caso que nos ocupa se obtiene la gráfica de la Figura 6, dónde es claramente visible la pendiente negativa. De aquí se desprende que la transición es de primer orden, tal y como era

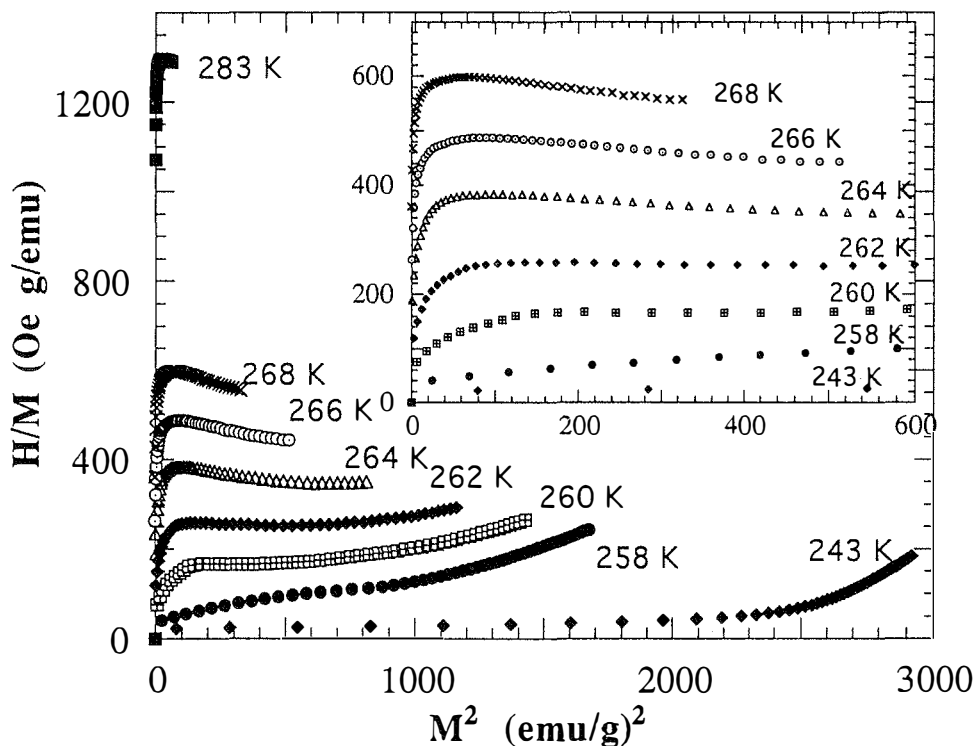


Figura 6. Representación  $H/M$  frente a  $M^2$  (representación de Banerjee) de las isotermas de la figura 5. Es evidente pendiente negativa para temperaturas intermedias, en torno a la transición de fase. El inserto muestra en detalle esta zona.

esperable a priori en base a las constataciones, ya mencionadas, de Hwang et. al. (1995) y Lynn et al. (1996).

Sin embargo, cuando se analiza el otro extremo de la serie, esto es,  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ , las isotermas  $M/H$  no parecen presentar la mella del caso anterior (Figura 7 (a)). Esto se confirma al hacer la representación de Banerjee de estas isotermas, cuyo resultado se presenta en la Figura 7 (b). En todo el rango medido, que se puede considerar suficiente habida

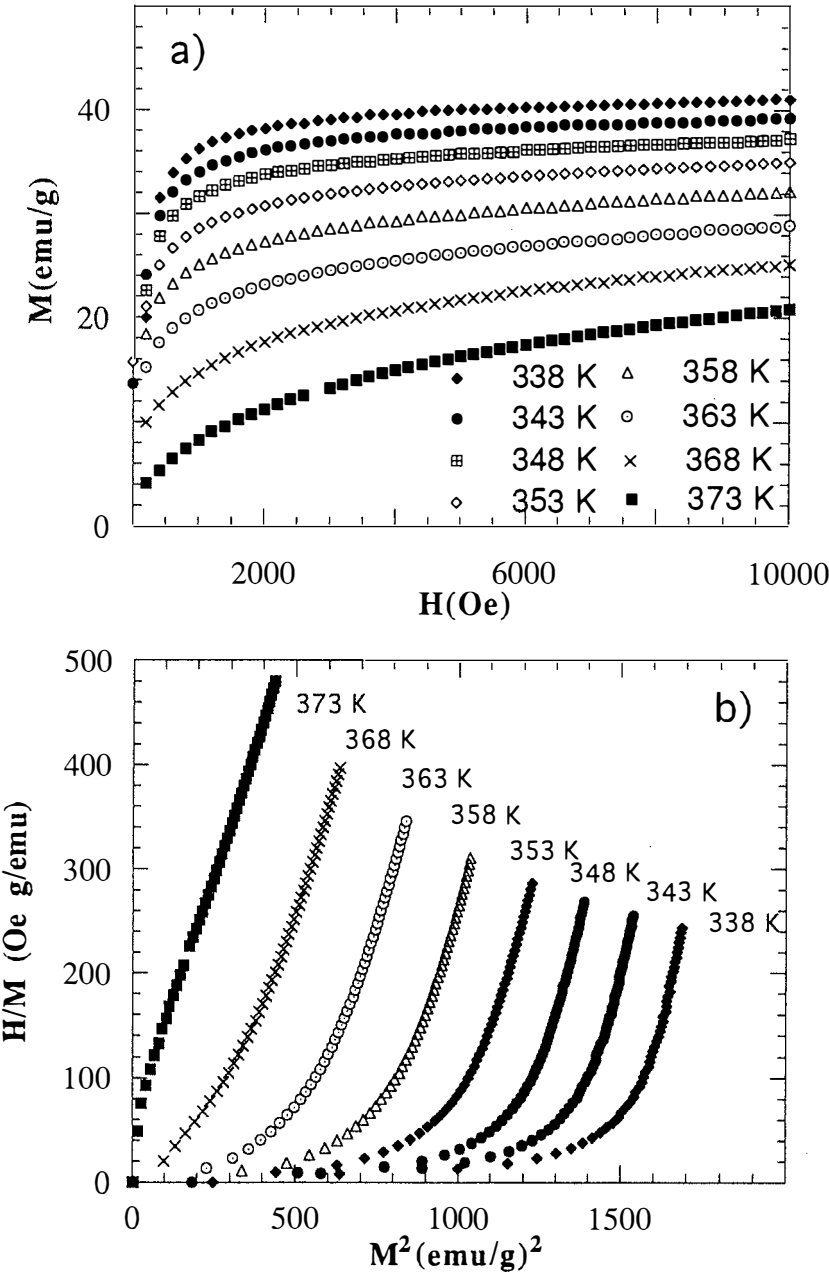


Figura 7. a) Isotermas de magnetización fronte a campo magnético para el compuesto  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ , en torno a su temperatura crítica. b) Representación de Banerjee de dichas isotermas. La pendiente es siempre positiva, denotando el carácter de segundo orden de la transición.

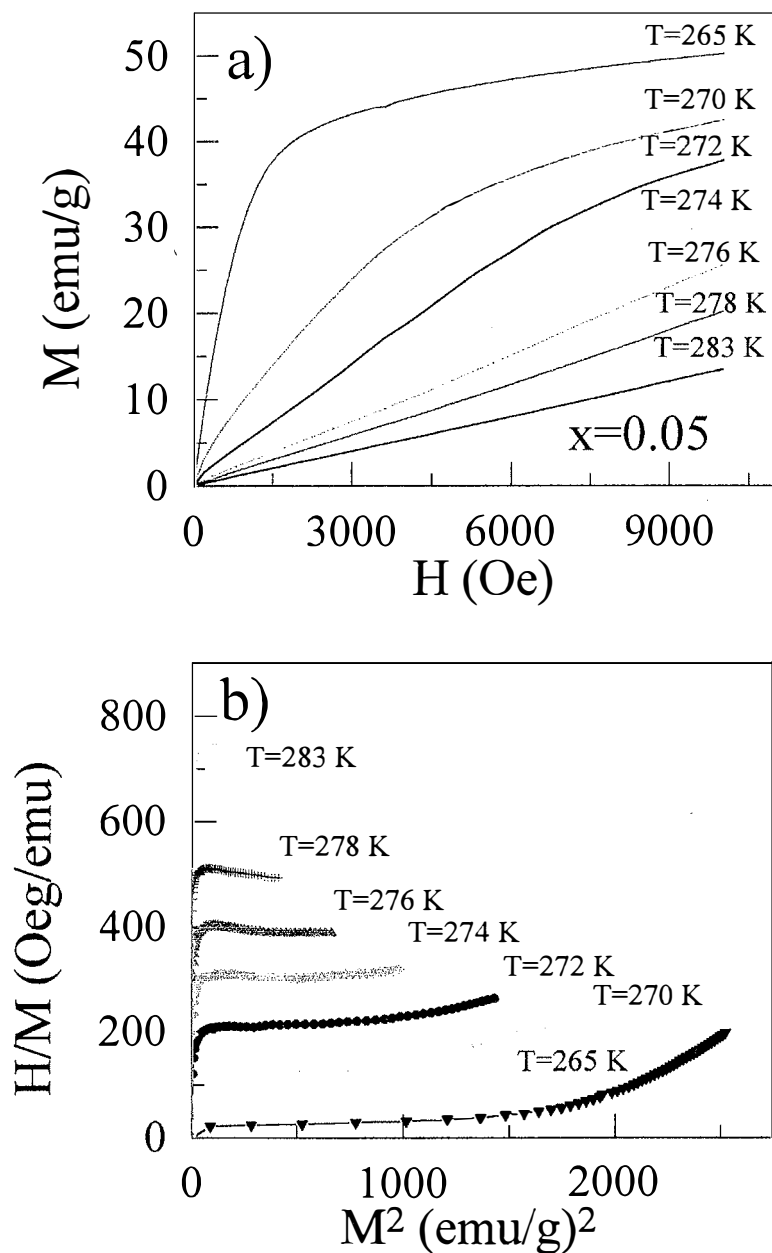


Figura 8. a) Isotermas de magnetización fronte a temperatura para el compuesto  $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})_{1/3}\text{MnO}_3$ . b) Representación de Banerjee de dichas isotermas. La pendiente es negativa en ciertos rangos de temperatura y campo, aunque no tan negativa como en el caso  $x=0$ . La transición de fase es en este caso también de primer orden.

cuenta de que en las medidas de  $M/H$  el régimen de saturación se ha alcanzado prácticamente, la pendiente es positiva, indicándonos por tanto que la transición es de segundo orden, con todas las implicaciones que ello supone y que serán discutidas más adelante.

El análisis de los compuestos intermedios entre estos dos casos permite comprobar el cambio de un régimen a otro. Así se observa que el carácter de la transición es extremadamente sensible al dopado con Sr. Para  $x=0.05$  la transición sigue siendo de primer orden, según se desprende de las Figuras 8 (a) y (b), aunque, observando la negatividad de las pendientes de la Figura 6 parece que lo es más débilmente que en el caso  $x=0$ , asumiendo que de la magnitud de la pendiente negativa se puede tener una estimación de la "brusquedad" de la transición de primer orden. Elevando un poco más la cantidad de estroncio, para  $x=0.15$ , el material presenta ya una transición convencional ferromagnética-paramagnética de segundo orden (Figuras 9 (a) y (b)).

## DISCUSION

Los resultados obtenidos suponen una cierta sorpresa, al ir claramente contra las aseveraciones de Hwang et al. (1995) y Zhou, Archibald y Goodenough (1996) de que existe una transición de fase ferromagnética-paramagnética de primer orden común a todos los materiales  $R_{2/3}B_{1/3}MnO_3$ . De todos modos, es digno de mención el hecho de que ya Martin et al. (1996) y Lofland et al. (1997a) habían señalado la presencia de una transición de fase continua en  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ , pese a no percibir en su totalidad el fondo ni las implicaciones de sus medidas en el carácter de las transiciones de fase. Aunque el material estudiado por ellos difiere ligeramente estequiométricamente del tratado aquí, a la vista del diagrama de fases propuesto por Urushibara et al. (1995), mostrado en la Figura 10 [junto con el diagrama equivalente para el caso  $B=Ca$  de Schiffer et al., (1995)], se desprende que las variaciones entre un material y otro serán despreciables. Se puede afirmar pues, que el resultado obtenido por nosotros es hasta cierto punto esperable.

Si se examinan las diferencias entre  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  y  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ , en un intento de identificar el motivo del cambio de comportamiento cualitativo en  $T_c$ , una de las principales diferencias es que en  $T_c$  la transición magnética en el caso  $B=Ca$  va acompañada de una

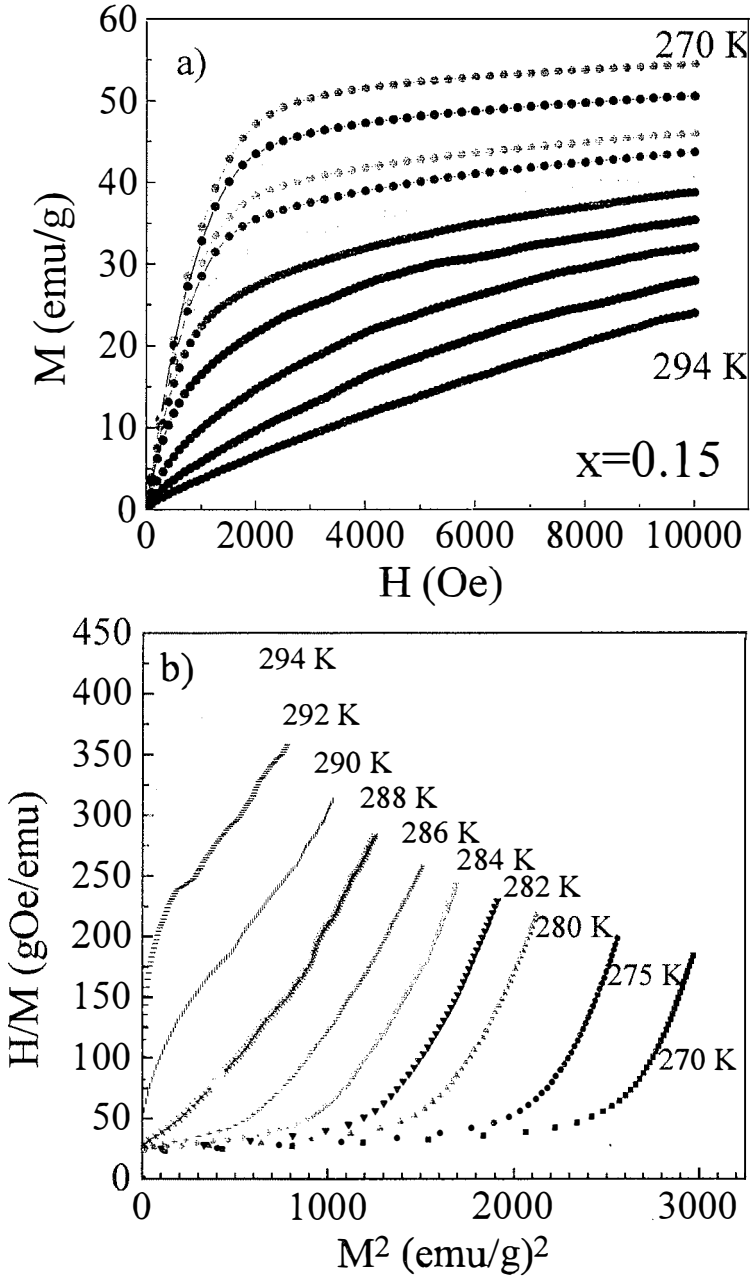


Figura 9. Isotermas de magnetización fronte a campo magnético do material  $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{1/3}\text{MnO}_3$ , en torno a su temperatura crítica. b) Representación de Banerjee de dichas isotermas. La pendiente es positiva, en todos los rangos de campo y temperatura, al igual que para la muestra con  $x=0.25$ .



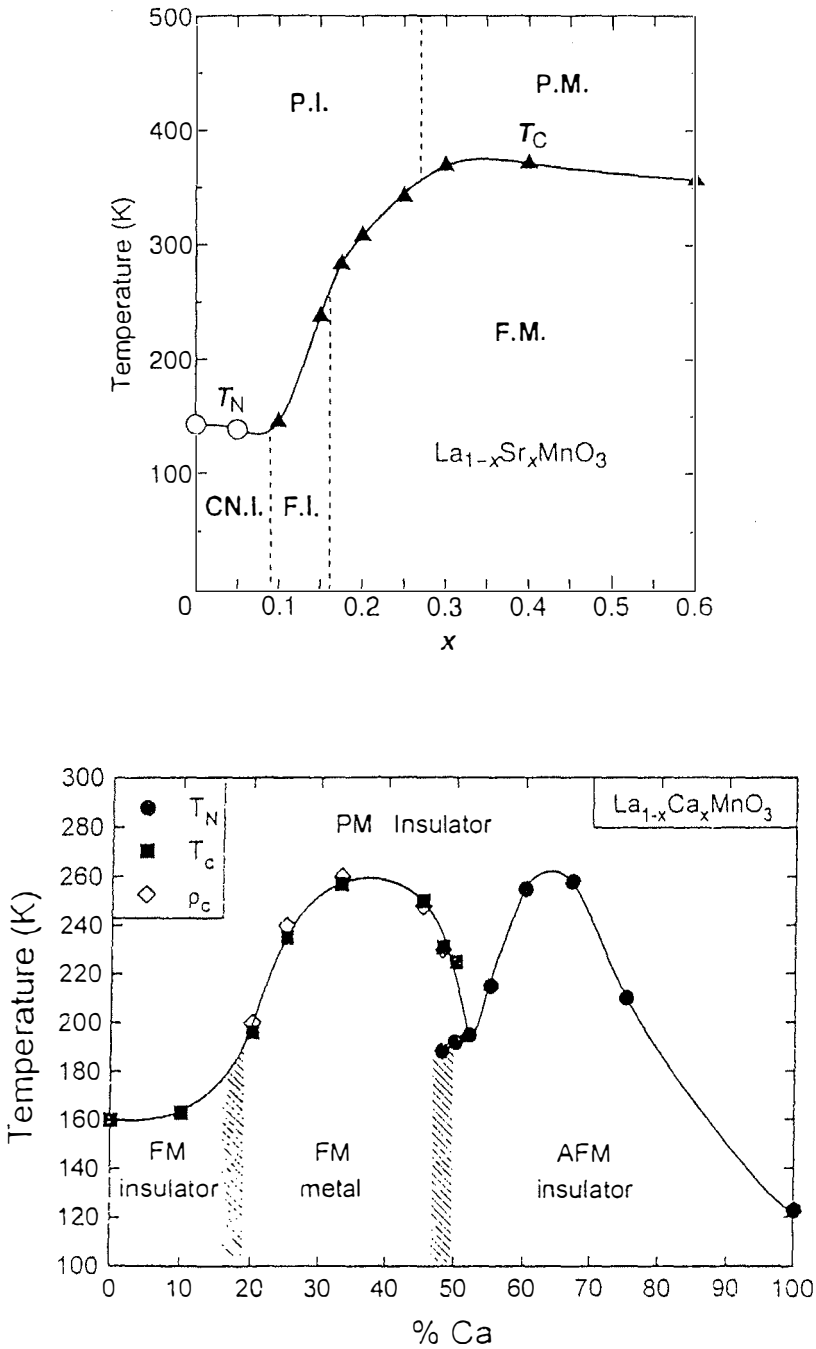


Figura 10. Diagramas de fase de Urushibara et al. (1995) para la familia  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (arriba), y de Schiffer et al. (1995) para la familia  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (abajo).

transición metal-aislante, cosa que para  $B = \text{Sr}$  no ocurre (el carácter metálico permanece por encima de  $T_c$ ). Sin embargo la diferencia no parece ser significativa. El material  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ , que presenta el valor máximo de MRC en la serie  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , sí muestra una transición metal-aislante en  $T_c$ , y, si se observan las gráficas de Arrot de la figura 11, realizadas por Lofland et al. (1997b) y Mohan et al. (1998), se puede considerar que la transición es de segundo orden también para esta composición. [Las representaciones de Arrott (Arrott, 1967) se usan para el cálculo de los exponentes críticos  $\gamma$  y  $\beta$  de transiciones magnéticas a través de representaciones  $M^{1/\beta}$  frente a  $(H/M)^\gamma$ . Lofland et al. y Mohan et al. encuentran exponentes críticos en torno a  $\beta=0.5$  y  $\gamma=1$  (llamados de campo medio), con lo cual la representación de Arrott pasa a convertirse en  $M^2$  frente a  $(H/M)$ , que coincide con la representación de Banerjee usada en este trabajo con los ejes intercambiados. Luego el criterio se puede aplicar y se concluye que la transición es de segundo orden<sup>2</sup>].

La implicación más importante de nuestros datos es que la existencia de una transición de fase de primer orden no es condición sine qua non para la manifestación del fenómeno de la magnetorresistencia colosal. La conexión de ambos hechos en materiales con MRC ha sido el objeto de varios estudios, recientemente en sistemas con estructuras derivadas de la perovskita con planos  $\text{MnO}$  aislados<sup>3</sup>, observando así efectos bidimensionales. En el sistema  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ , que presenta planos  $\text{MnO}$  apilados de dos en dos, separados del resto por planos  $\text{SrO}$  (Figura 12), se han encontrado alteraciones de las curvas  $M/H$  similares a las expuestas aquí (Potter et al., 1998). Posteriormente Osborn et al. (1998) han dado evidencias por difracción de neutrones que demuestran que ese cambio es debido a una transición de fase de primer orden de un estado ferromagnético a una fase con especies magnéticas “cantedas”. Ello quiere decir que los momentos magnéticos tienden a estar alineados en

---

<sup>2</sup> El hecho de la calculabilidad de los exponentes críticos implica ya la continuidad del parámetro de orden (magnetización), es decir, que la transición en  $T_c$  es de segundo orden, porque la condición previa para su cálculo es el cumplimiento de las llamadas relaciones de escala en  $T_c$ .

<sup>3</sup> Las llamadas series de Ruddlesden-Popper,  $(\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3)_n\text{BO}$ , que presentan MRC (Moritomo et al., 1996; Kimura et al., 1996). En los trabajos que se comentarán los autores se centran en el caso  $n=2$ .

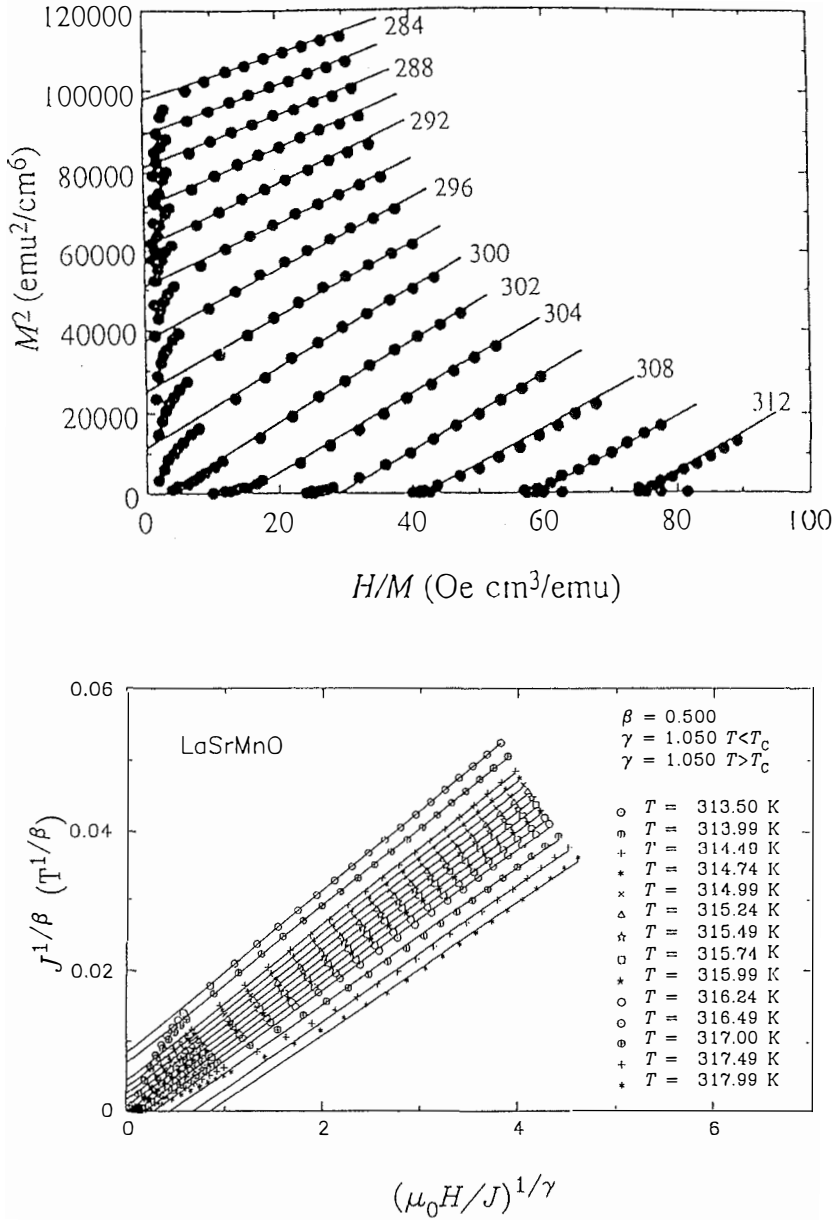


Figura 11. Representaciones de Arrott para  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ . Arriba, la de Lofland et al. (1997b), abajo la de Mohan et. al (1998). Pese a discrepancias en las temperaturas de análisis el valor extraído para los exponentes críticos es el mismo, del orden de  $\gamma=1$  y  $\beta=0.5$ , con lo cual los diagramas equivalen a una representación de Banerjee con ejes intercambiados. Mohan et al. utilizan la magnitud “imanación” ( $J$ ), equivalente a la magnetización,  $M$ .

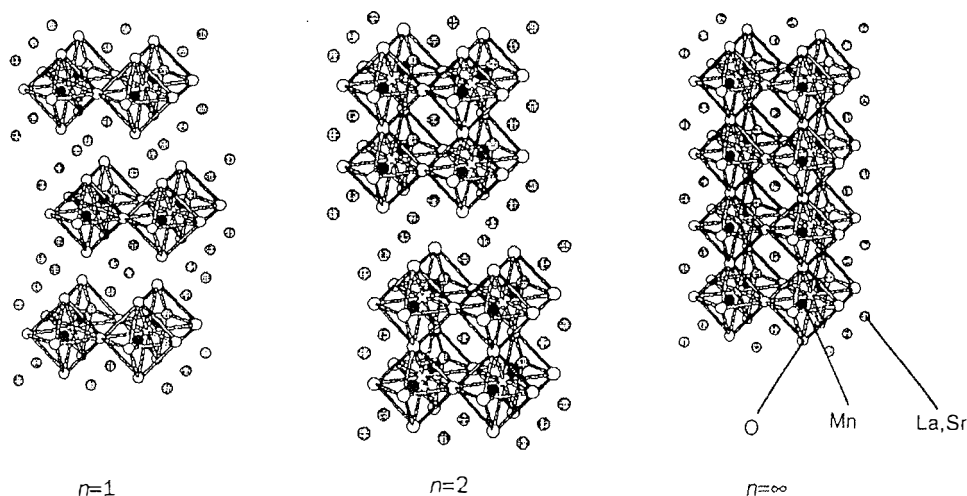


Figura 12. Estructuras esquemáticas de perovskitas  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3)_n\text{SrO}$ , con  $n=1$ , 2 e infinito (caso de perovskita cúbica). En el caso  $n=2$  se trata de un apilamiento, de dos en dos, de planos  $\text{MnO}$  (Moritomo et al., 1996).

sentido contrario (ordenamiento antiferromagnético) pero con un pequeño ángulo de alabeo respecto a la posición antiparalela perfecta, generando una pequeña resultante no nula (Herpin, 1968). Éste es un fenómeno común a ciertas estructuras relacionadas con la perovskita [un ejemplo son los cupratos de tierra rara  $\text{R}_2\text{CuO}_4$  (Mira et al., 1995; Mira, 1995; Mira, 1997)], y que necesita, evidentemente, la existencia de interacciones antiferromagnéticas. Esto entraría en contradicción con las manganitas analizadas, con interacciones ferromagnéticas por debajo de  $T_c$ . El reciente descubrimiento de correlaciones antiferromagnéticas bidimensionales, coexistentes con las ferromagnéticas, por encima de  $T_c$  (Perring et al., 1998) eliminó esta contradicción.

Si la detección del canteo es posible o no gracias a la reducción de una dimensión en el ordenamiento magnético respecto a la perovskita  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  (tridimensional, o visto en el marco de las series de Ruddlesden-Popper, con  $n$  igual a infinito) es aún un problema abierto. Nuestra opinión es que sí. El paso a 2 dimensiones en las interacciones ferromagnéticas es extrapolable a los caminos de itinerancia electrónicos, que encontrarán así una anisotropía al ser su probabilidad de salto mayor en los planos  $\text{MnO}$  que en la dirección perpendicular. La ausencia

de interacción en la dirección perpendicular pone al descubierto propiedades intrínsecas al ordenamiento magnético en dos dimensiones como paso previo al ordenamiento tridimensional, de modo similar a ciertos cupratos de estructura parecida (Birgeneau et al., 1970; Mira et al., 1996).

Una transición de fase de primer orden raramente lo es de una fase magnética ordenada a otra paramagnética (es decir, desordenada). Estamos sugiriendo que en  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  la transición no sería ferromagnetismo-paramagnetismo, sino de ferromagnetismo a otro estado ordenado. Dicho ordenamiento sería diferente del proceso de formación de polarones magnéticos propuesto por de Teresa et al. (1997) para la explicación del fenómeno de la MRC. Nuestra idea exige la existencia, a una temperatura superior, de una transición de fase de segundo orden al estado paramagnético. Anil Kumar et al. (1998), por medidas de calorimetría diferencial en  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  han encontrado una anomalía a 340 K que podría ser la marca de esa transición (Figura 13). De Teresa

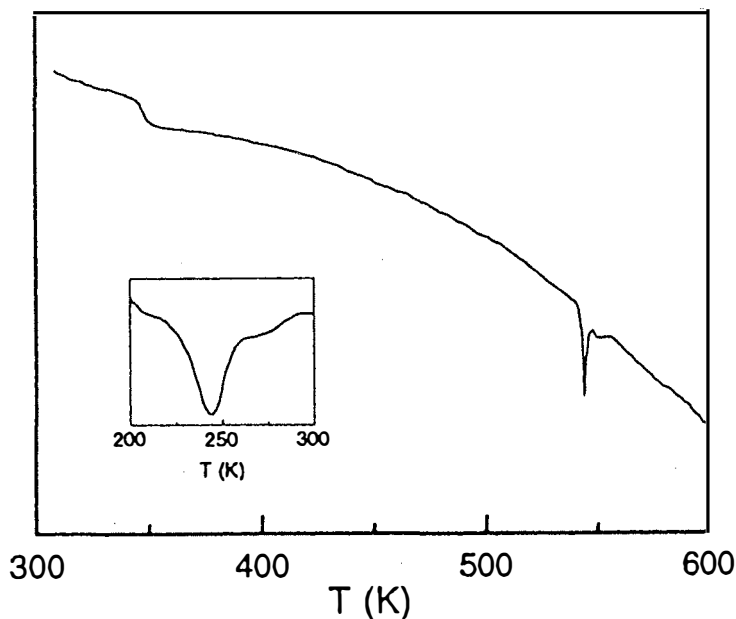


Figura 13. Curva de calorimetría diferencial de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (Anil Kumar et al., 1998). Se aprecia la existencia de una transición en torno a 345 K, de segundo orden. La encontrada a 550 K es de tipo estructural. Inserto: detalle de la curva en la zona de la transición de fase ferromagnética de primer orden.

et al. señalan una temperatura similar como el punto de desaparición del régimen polarónico a partir de desviaciones del comportamiento paramagnético ideal. Que esas desviaciones sean o no debidas a la existencia de polarones magnéticos ha sido tema de debate (M. T. Causa et al., 1998); o por lo menos su existencia no ha sido considerada como algo general en estos sistemas, a partir de experimentos de difracción de neutrones realizados por nuestro grupo en el sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  (Caciuffo et al., 1998a; Caciuffo et al., 1998b). Véase en la Figura 14 un ejemplo de esas desviaciones.

Nuestra impresión es que para  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  en  $T_c$  por efecto Jahn-Teller se rompe la isotropía de los octaedros  $\text{MnO}_6$  a través de la distorsión creada en una dirección, que permite la separación de las interacciones en esa dirección, por un lado, y en los planos  $\text{MnO}$  por otro. Éstas últimas permitirían un cierto ordenamiento hasta una segunda temperatura de transición de fase de segundo orden a un régimen paramagnético. En el material bidimensional  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  se encuen-

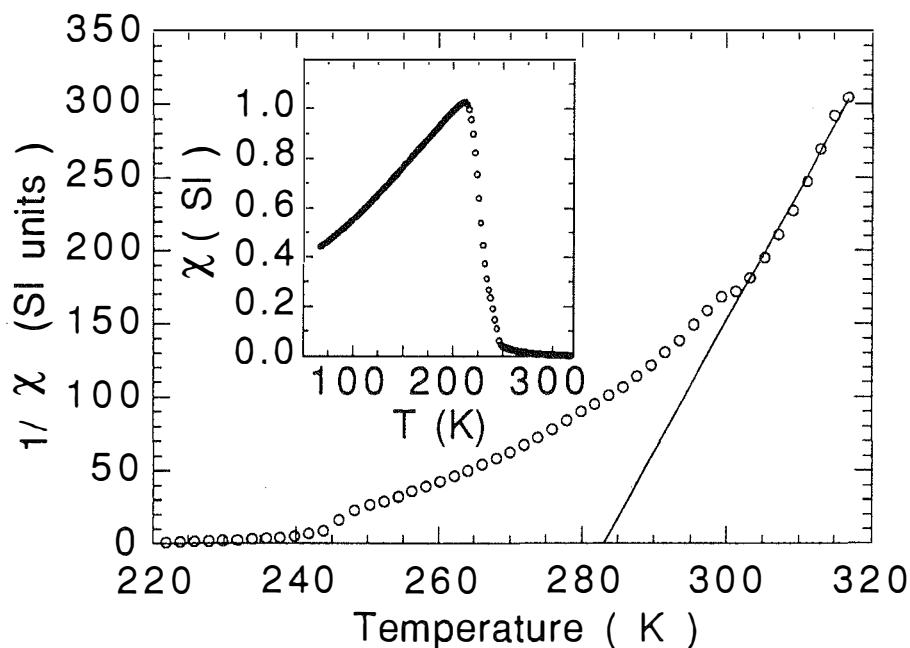


Figura 14. Dependencia en temperatura de la inversa de la susceptibilidad magnética  $1/\chi$  (mostrada en el inserto) para  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  (Caciuffo et al., 1998b). La línea recta es un ajuste a una ley de Curie-Weiss, con objeto de señalar las desviaciones de un comportamiento paramagnético ideal.

tra esta segunda transición (Potter et al., 1998), lo que apoya nuestro planteamiento.

Ahora bien, la discusión precedente atañe al  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ , basada en su transición de primer orden. ¿Qué pasa pues con el  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ ? Según nosotros es un material cualitativamente diferente, pese a la aparente semejanza (composicional sobre todo). En primer lugar, su transición de fase de segundo orden en  $T_c$  indica que no se puede generalizar la existencia de una transición de fase de primer orden a todos los sistemas  $\text{R}_{2/3}\text{B}_{1/3}\text{MnO}_3$ . Además, habida cuenta de las representaciones de Arrott dadas por Lofland et al. y Mohan et al. para  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ , de una alta MRC, creemos que se puede establecer el carácter de segundo orden de su transición ferromagnética-paramagnética también en ese caso. Por tanto, la presencia de una transición de primer orden en  $T_c$  no es una característica universal de los materiales con MRC. En consecuencia, cualquier intento de búsqueda de conexiones entre el fenómeno de la MRC y discontinuidades de primer orden de los parámetros de orden en estas perovskitas sería fallido, al no poder explicar los datos expuestos en este artículo. Incluso la existencia de una fase intermedia entre ferromagnetismo y paramagnetismo, llámese estado polarónico o fase de clústeres bidimensionales, sería innecesaria, al no encontrarse en las perovskitas de manganeso con  $\text{B}=\text{Sr}$  que presentan MRC.

## CONCLUSIONES

A través de un estudio magnético de la transición de fase ferromagnética de materiales con estructura de perovskita  $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1/3}\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.05, 0.15, 0.25$  y  $1$ ) se encuentra que, mientras que para  $x=0$  la transición de fase es de primer orden, para  $x > 0.05$  es de segundo orden. Por tanto, a través de la aportación de este contraejemplo, se establece que la existencia de una transición de fase ferromagnética de primer orden no es generalizable a todos los componentes de la serie  $\text{R}_{2/3}\text{B}_{1/3}\text{MnO}_3$  ( $\text{R}=\text{lantánido}$ ,  $\text{B}=\text{alcalinotérreo}$ ). Además, se constata que materiales que exhiben el llamado efecto magnetorresistivo colosal pueden presentar ambos tipos de transición, con lo cual se demuestra que una transición de fase ferromagnética de primer orden no es una característica universal de los materiales con magnetorresistencia colosal.

## **AGRADECIMIENTOS**

Queremos manifestar nuestro agradecimiento a la Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT), por su apoyo en el marco de los proyectos PB94-1528 y MAT98-0416. Queremos agradecer además el apoyo del Dr. Carlos Vázquez Vázquez, del Depto. de Química-Física de la Universidad de Santiago de Compostela, por su ayuda con una muestra de manganeso y al Dr. Carlos Ramos, del Centro Atómico Bariloche - Instituto Balseiro (Argentina) por la comprobación de algunos de los datos de este trabajo.



# BIBLIOGRAFIA

- ANIL KUMAR, P. S., JOY, P. A. y DATE, S. K., 1998. Journal of Physics: Condensed Matter 10, L269.
- ANDERSON, P. W. y HASEGAWA, H., 1955. Physical Review 100, 675.
- ARCHIBALD, W., ZHOU, J.-S. y GOODENOUGH, J. B., 1996. Physical Review B 53, 14445.
- ARROTT, A. y NOAKES, J. E., 1967. Physical Review Letters 19, 786.
- BABUSHKINA, N. A., BELOVA, L. M., GORBENKO, O., KAUL, A. R., BOSAK, A. A., OZHOGIN, V. I. y KUGEL, K. I., 1998. Nature 391, 159.
- BANERJEE, S. K., 1964. Physics Letters 12, 16.
- BEAN, C. P. y RODBELL, D. S., 1962. Physical Review 126, 104.
- BEDNORZ, J. G. y MÜLLER, K. A., 1986. Zeitschrift für Physik B 64, 189.
- BIRGENEAU, R. J., GUGGENHEIM, H. G. y SHIRANE, G., 1970. Physical Review B 1, 2211.
- CACIUFFO, R., MIRA, J., RIVAS, J., SEÑARÍS RODRÍGUEZ, M. A., RADAELLI, P. G., CARSUGHI, F., FIORANI, D. y GOODENOUGH, J. B., 1998a. Europhysics Letters (en prensa).
- CACIUFFO, R., RINALDI, D., BARUCCA, G., MIRA, J., RIVAS, J., SEÑARÍS RODRÍGUEZ, M. A., RADAELLI, P. G., FIORANI, D. y GOODENOUGH, J. B., 1998b. Physical Review B (en prensa).
- CAUSA, M. T., TOVAR, M., C IRO, A., PRADO, F., IBÁÑEZ, G., RAMOS, C. A., BUTERA, A., ALASCIO, B., OBRADORS, X., PINOL, S., RIVADULLA, F., VÁZQUEZ VÁZQUEZ, C., LÓPEZ QUINTELA, M. A., RIVAS, J., TOKURA, Y. y OSEROFF, S. B., 1998. Physical Review B 58, 3233.
- De GENNES, P. G., 1960. Physical Review 118, 141.
- De TERESA, J. M., IBARRA, M. R., ALGARABEL, P. A., RITTER, C., MARQUINA, C., BLASCO, J., GARCÍA, J., Del MORAL, A. y ARNOLD, Z., 1997. Nature 386, 256.
- EHRENFEST, P., 1933. Proc. K. ned. Akad. Wet. 36, 153.
- FONTCUBERTA, J., MARTÍNEZ, B., SEFFAR, A., PINOL, S., GARCÍA MUNOZ, J. L., y OBHADORS, X., 1996. Physical Review Letters 76, 1122.
- FURUKAWA, N., 1994. Journal of the Physical Society of Japan 63, 3214.
- GINZBURG, V. L., 1947. Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 17, 833.
- GOLDSMITH, V.M., 1927. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VII-VIII.
- GOODENOUGH, J. B., 1955. Physical Review 100, 564.
- GOODENOUGH, J. B., 1970. Landolt-Bornstein (Springer, Berlín) Vol. III/4a.
- GUO-MENG ZHAO, CONDER, K., KELLER, H. y MÜLLER, K. A., 1996. Nature 381, 676.
- HERPIN, A. 1968. Theorie du magnetisme, Presses Universitaires de Grenoble.
- HWANG, H. Y., CHEONG, S.-W., RADAELLI, P. G., MAREZIO, M. y BATLOGG, B., 1995. Physical Review Letters 75, 914.
- IBARRA, M. R., ALGARABEL, P. A., MARQUINA, C., BLASCO, J. y GARCÍA, J., 1995. Physical Review Letters 75, 3541.

- JIN, S., TIEFEL, T. H., McCORMACK, M., FASTNACHT, R. R., RAIMESH, R y CHEN, L. H., 1994. Science 264, 413.
- JONKER, G. H., y Van SANTEN, J. H., 1950. Physica 16, 337.
- KIMURA, T., TOMIOKA, Y., KUWAHARA, H., ASAMITSU, A., TAMURA, M. y TOKURA, Y., 1996. Science 274, 1698.
- LANDAU, L. D., 1937. Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 7, 19.
- LIFSHITZ, E. M., 1941. Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 11, 269.
- LOFLAND, S. E., RAY, V., KIM, P. H., BHAGAT, S. M., MANNHEIMER, M. A. y TYAGI, S. D., 1997a. Physical Review B 55, 2749.
- LOFLAND, S. E., BHAGAT, S. M., GHOSH, K., GREENE, R. L., KARABASHEV, S. G., SHULYATEV, D. A., ARSENOV, A. A. y MUDOVSKII, Y., 1997b. Physical Review B 56, 13705.
- LYNN, J. W., ERWIN, R. W., BORCHERS, J. A., HUANG, Q., SANTORO, A., PENG, J.-L. y LI, Z. Y., 1996. Physical Review Letters 76, 4046.
- MacCAMMON, C., 1997. Nature 387, 694.
- MARTIN, M. C., SHIRANE, G., ENDOH, Y., HIROTA, K., MORITOMO, Y. y TOKURA, Y., 1996. Physical Review B 53, 14285.
- MILLIS, A. J., LITTLEWOOD, P. B. y SHRAIMAN, B. I., 1995. Physical Review Letters 74, 5144.
- MILLIS, A. J., SHRAIMAN, B. I. y MUELLER, R., 1996. Physical Review Letters 77, 175.
- MILLIS, A. J., MUELLER, R. y SHRAIMAN, B. I., 1996a. Physical Review B 54, 5389.
- MILLIS, A. J., MUELLER, R. y SHRAIMAN, B. I., 1996b. Physical Review B 54, 5405.
- MIRA, J., RIVAS, J., FIORANI, D., CACIUFFO, R., RINALDI, D., VAZQUEZ VAZQUEZ, C., MAHIA, J., LOPEZ QUINTELA, M. A. e OSEROFF, S. B., 1995. Physical Review B 52, 16020.
- MIRA, J., 1995. Revista da Real Academia Galega de Ciencias XIV, 147.
- MIRA, J., RIVAS, J., BUTERA, A., TOVAR, M., VÁZQUEZ VÁZQUEZ, C., MAHÍA, J., LÓPEZ QUINTELA, M. A. y OSEROFF, S. B., 1996. Europhysics Letters 34, 623.
- MIRA, J., 1997. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 176, 248.
- MIRA, J., RIVAS, J., GARCÍA BENEYTEZ, J. M., ARCAS, J., VÁZQUEZ, M., SÁNCHEZ, R. D. y SENARÍS RODRÍGUEZ, M. A., 1998. Physical Review B (en prensa).
- MOHAN, C. V., SEEGER, M., KRONMÜLLER, H., MURUGARAJ, P. y MAIER, J., 1998. Journal of Magnetism y Magnetic Materials 183, 348.
- MORITOMO, Y., ASAMITSU, A., KUWAHARA, H. y TOKURA, Y., 1996. Nature 380, 141.
- OSBORN, R., ROSE ANZ, S., ARGYRIOU, D. N., VASILIU-DOLOC, L., LYNN, J. W., SINHA, S. K., MITCHELL, J. F., GRAY, K. E. y BADER, S. D., 1998. Physical Review Letters 81, 3964.
- PERRING, T. G., AEPPLI, G., MORITOMO, Y. y TOKURA, Y., 1997. Physical Review Letters 78, 3197.
- POTTER, C. D., SWIATEK, M., BADER, S. D., ARGYRIOU, D. N., MITCHELL, J. F., MILLER, D. J., HINKS, D. G. y JORGENSEN, J. D., 1998. Physical Review B 57, 72.

RADAELLI, P. G., COX, D. E., MAREZIO, M., CHEONG, S.-W., SCHIFFER, P. E. y RAMÍREZ, A. P., 1995. *Physical Review Letters* 75, 4488.

RAYCHAUDHURI, A. K., 1995. *Advances in Physics* V44 (1), 21.

RODER, H., ZANG, J. y BISHOP, A. R., 1996. *Physical Review Letters* 76, 1356.

SCHIFFER, P., RAMÍREZ, A. P., BAO, W. y CHEONG, S.-W., 1995. *Physical Review Letters* 75, 3336.

SHENGELAYA, A., GUO-MENG ZHAO, KELLER, H y MÜLLER, K. A., 1996. *Physical Review Letters* 77, 5296.

SOLOVYEV, I., HAMADA, N., y TERAURA, K., 1996. *Physical Review Letters* 76, 4825.

URUSHIBARA, A., MORITOMO, Y., ARIMA, T., ASAMITSU, A., KIDO, G. y TOKURA, Y., 1995. *Physical Review B* 51, 14103.

Von HELMOLT, R., WECKER, J., HOLZAPFEL, B., SCHULTZ, L., y SAMWER, K., 1993. *Physical Review Letters* 71, 2331.

VONSOVSKII, S. V., 1947. *Izv. Akad. Nauk. SSSR (Ser. Fiz)* 11, 485.

VONSOVSKII, S. V., 1974. *Magnetism* (Wiley, New York) Vol. 2, cap. 25 WILSON, K. G., 1971. *Physical Review B* 4, 3174.

ZANG, J., BISHOP, A. R. y RODER, H., 1996. *Physical Review B* 53, 8840.

ZENER, C., 1951. *Physical Review* 82, 403.

ZHOU, J.-S. y GOODENOUGH, J. B., 1998. *Physical Review Letters* 80, 2665.